

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-263378

(43)Date of publication of application : 13.10.1995

(51)Int.Cl.

H01L 21/288

H01M 4/04

(21)Application number : 06-048699

(71)Applicant : MITSUBISHI HEAVY IND LTD

(22)Date of filing : 18.03.1994

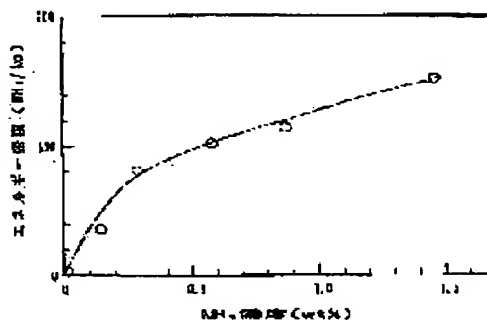
(72)Inventor : TSURUMAKI SHIGERU  
TASAKA YOSHIYUKI

## (54) MANUFACTURE OF ELECTRODE

## (57)Abstract:

PURPOSE: To get an electrode in high energy density by solubilizing the complex of conductive polymer and alkyl sulfonic acid being an anionic low molecular weight compound in ammonium water/acetone mixed solution where the concentration of ammonium is at a specified value, and then, molding it by cast and molding it by press.

CONSTITUTION: A conductive polymer/alkyl sulfonic acid complex, which contains alkyl monosulfonic acid or alkyl disulfonic acid as an anionic low molecular weight compound in conductive polyaniline being conductive polymer is solubilized in ammonium water/acetone mixed solution where the concentration of ammonium is 0.5-5.0wt.%. Next, it is dissolved in an organic solvent, and is molded by cast, and then further, it is molded by press so as to get an electrode for a polymer battery in high energy density. Hereby, the performance of the polymer battery can be improved.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-263378

(43) 公開日 平成7年(1995)10月13日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 L 21/288		M		
H 0 1 M 4/04		Z		

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平6-48699

(22) 出願日 平成6年(1994)3月18日

(71) 出願人 000006208

三菱重工業株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番1号

(72) 発明者 弦巻 茂

神奈川県横浜市金沢区幸浦一丁目8番地1

三菱重工業株式会社基盤技術研究所内

(72) 発明者 田坂 佳之

神奈川県横浜市金沢区幸浦一丁目8番地1

三菱重工業株式会社基盤技術研究所内

(74) 代理人 弁理士 内田 明 (外2名)

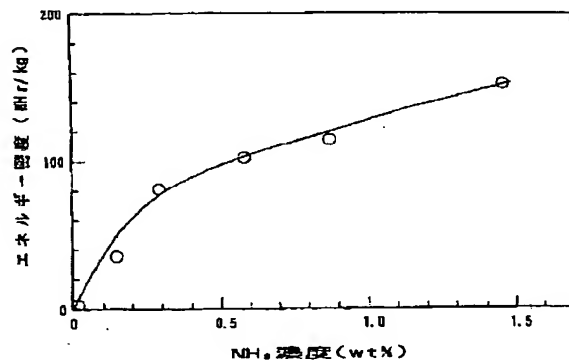
## (54) 【発明の名称】 電極製造方法

## (57) 【要約】

【目的】 電極製造方法を提供する。

【構成】 導電性ポリマー中にアニオン性低分子量化合物としてアルキルモノスルホン酸もしくはアルキルジスルホン酸を含有してなる導電性ポリマー／アルキルスルホン酸複合体をアンモニア水／アセトン混合溶液で可溶化処理してから有機溶媒に溶解させてキャスト成形する、或いは該キャスト成形の後さらにプレス成形する。

【効果】 酸化重合法による粉末の導電性ポリマー／アルキルスルホン酸複合体の可溶化処理を可能としてキャスト成形電極を実現した。さらにプレス成形を加えることによりエネルギー密度の高い電極とした。



1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 導電性ポリマー中にアニオン性低分子量化合物としてアルキルモノスルホン酸もしくはアルキルジスルホン酸を含有してなる導電性ポリマー／アルキルスルホン酸複合体をアンモニア水／アセトン混合溶液で可溶化処理してから有機溶媒に溶解させてキャスト成形することを特徴とする電極製造方法。

【請求項2】 上記キャスト成形の後にプレス成形することを特徴とする請求項1記載の電極製造方法。

【請求項3】 上記プレス成形を圧力30～100kgf/cm<sup>2</sup>で行なうことを特徴とする請求項2記載の電極製造方法。

【請求項4】 上記アンモニア水／アセトン混合溶液中のアンモニア濃度が0.5～5.0重量%であることを特徴とする請求項1ないし請求項3のいずれかに記載の電極製造方法。

【請求項5】 上記導電性ポリマー／アルキルスルホン酸複合体がポリアニリン／アルキルモノ又はジスルホン酸複合体であることを特徴とする請求項1ないし請求項4のいずれかに記載の電極製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は導電性高分子膜からなる電極の製造方法に関し、詳しくは導電性ポリマー／アルキルスルホン酸複合体からなる電極の製造方法に関する。本発明の製造方法は導電性ポリマーの電極成形方法として有効であり、また得られる導電性ポリマー／アルキルスルホン酸複合体電極は高エネルギー密度のポリマーバッテリー用電極、電子素子や半導体素子等の電極として利用可能である。

## 【0002】

【従来の技術】導電性ポリマーの製法としては電解重合法や酸化重合法が知られており、電解重合法が一般的である。電解重合法では原料モノマーを含む電解液中で金属製の集電板又は電極板に電圧をかけて電解酸化することにより集電板又は電極板表面上に直接導電性ポリマーを形成させるため、そのままバッテリーの電極として使用できる利点があるものの、アルキルスルホン酸のような化合物を複合化することが困難であり、また大量に電極を作製するためには電解酸化用の設備が必要であること、電解重合に時間がかかること等の欠点がある。従って、工業規模で電極を作製する場合、一度に大量に生産が可能な酸化重合法の方が有利であると考えられる。酸化重合法で化学合成した粉末状の導電性ポリマーから電極を形成する方法としては、圧縮成形法、キャスト成形法等が利用されている。圧縮成形法は粉末状の導電性ポリマーを型の中に入れて直接圧縮して成形する方法であるが、膜強度が弱く脆い膜しか得られない。キャスト成形法は可溶化処理した導電性ポリマーをN-メチルピロリドン（以下、NMPとも略記する）、N、N-ジメチ

(2)

特開平7-263378

2

ルホルムアミド（以下、DMFとも略記する）、ジメチルスルホキシド（DMSOとも略記する）等の極性有機溶媒に溶解させた後、該溶液を型に流し込み該極性有機溶媒を蒸発させ、最後にゲル化させて成形する方法である。従来、酸化重合法で化学合成された導電性ポリマーは有機溶媒に溶解しないため、まずアルカリ水溶液中で還元して可溶性にした後有機溶媒に溶解してキャスト成形していた。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】上記の従来技術では水溶性の化合物を含む複合体の場合、水溶液中に水溶性低分子量化合物が溶出し、可溶化処理した後で複合体組成比が大きく変化するという欠点があった。例えば、導電性高分子であるポリアニリンとアルキルスルホン酸とを複合化したポリアニリン／アルキルスルホン酸複合体の場合、アルカリ水溶液中ではアルキルスルホン酸が溶出し、複合体組成比が大幅に変化するため、従来の方法では可溶化処理できなかった。また、可溶化処理した導電性ポリマーを極性有機溶媒に溶解させた後、キャスト成形した場合、電極膜内部が多孔質となり、電極内部のイオンの出入り及びイオンの拡散は容易になるが、ポリマーどうしの接触及び集電板との接触が悪くなり内部抵抗が増大し、導電性ポリマー全体の電気容量を取り出せないという問題もあった。本発明は従来法の欠点を克服して、導電性ポリマー／アルキルスルホン酸複合体の組成比を変化させることなく可溶化処理でき、さらにキャスト成形後にも内部抵抗が増大しないように電極を製造できる方法を目的としている。すなわち、酸化重合法により得たポリアニリン／アルキルスルホン酸複合体を可溶化処理するときにアルキルスルホン酸が溶出することなしに可溶化処理できる方法であり、キャスト成形に伴う電極の内部抵抗の増大を解決し、高エネルギー密度のポリマーバッテリー用電極を製造できる方法の提供を課題としている。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決する手段として、本発明は導電性ポリマー中にアニオン性低分子量化合物としてアルキルモノスルホン酸もしくはアルキルジスルホン酸を含有してなる導電性ポリマー／アルキルスルホン酸複合体をアンモニア水／アセトン混合溶液で可溶化処理してから有機溶媒に溶解させてキャスト成形することを特徴とする。本発明は上記のキャスト成形の後に、さらにプレス成形することにより、高エネルギー密度の電極を製造できる。

【0005】本発明においては、導電性ポリマーであるポリアニリンとアニオン性低分子量化合物であるアルキルスルホン酸の複合体の可溶化処理のために少量のアンモニア水をアセトンと混合してなるアンモニア水／アセトン混合溶液を用いることを特徴とする。これにより可溶化できてキャスト成形を実現できる。また、本発明は

(3)

特開平7-263378

3

4

キャスト成形後に更に数十kgf/cm<sup>2</sup>の圧力でプレス成形することを特徴とする。プレス成形は特に好ましくは30～100kgf/cm<sup>2</sup>の圧力で行なう。本発明で用いる導電性ポリアニリン/アルキルスルホン酸複合体はアセトンに不溶性であり、従来のアルカリ水溶液を用いた可溶化処理された該導電性ポリマーもアセトンには溶解しない。本発明者らは可溶化処理可能な溶媒を種々検討の結果、少量のアンモニア水をアセトン中に混合したアンモニア水/アセトン混合溶液で可溶化処理が可能であることを見いだした。本発明に用いるアンモニア水/アセトン混合溶液としては、混合溶液中のアンモニア濃度が \*

\* 0.5重量%～5.0重量%であるものが好ましい。なお、アンモニア濃度とは混合溶液中のNH<sub>3</sub>濃度(重量%)、すなわち〔混合溶液100g中に存在するNH<sub>3</sub>量(g)〕を意味する。

【0006】表1にポリアニリン/メタンスルホン酸複合体電極のエネルギー密度に及ぼす可溶化処理のアルカリ濃度依存性を調べた結果を示す。図1はNH<sub>3</sub>濃度(重量%)と電極のエネルギー密度(WHr/kg)の関係を示すグラフである。

【0007】

【表1】

No.	NH <sub>3</sub> 濃度 (重量%)	NH <sub>4</sub> OH濃度 (重量%)	エネルギー密度 (WHr/kg)
1	0.0146	0.03	3.0
2	0.146	0.30	36.0
3	0.292	0.60	81.0
4	0.583	1.20	102.0
5	0.875	1.80	114.0
6	1.46	3.00	152.0

【0008】例えば市販品の25重量%アンモニア水を用いる場合、アセトン1000mlに対し、25重量%アンモニア水を約17.8ml～218.1ml混合することにより、アンモニア濃度0.5重量%～5.0重量%の混合溶液を調製できる。混合溶液中のアンモニア濃度が0.5重量%未満であると可溶化処理が不十分となり、導電性ポリマーが溶けにくくなり、キャスト成形及びプレス成形した電極の集電板との接触及び導電性ポリマーどうしの接触が十分に行われず、表1、図1に示すように電極のエネルギー密度が低下する。また、5.0重量%を越えると、25重量%アンモニア水を使用の場合、アンモニア(5.0重量%)水/アセトン混合溶液中の水重量が15重量%を越え、水溶性であるアルキルスルホン酸が溶出し、複合体の組成比が大幅に変化する恐れがある。

【0009】本発明においては可溶化処理後にまず従来公知の方法によりキャスト成形する。例えば、ポリアニリン/エタンスルホン酸複合体を極性有機溶媒であるN-メチルピロリドンに溶解させ、集電板を入れた型に流し込み、乾燥機で溶媒を一部蒸発させた後、複合体の不溶性溶媒(アセトン等)中に浸漬してゲル化させる。このキャスト成形したものは電極として使用することができる。

【0010】しかし、上記のキャスト成形法では電極膜内部が多孔質構造となり、電極膜内部のイオンの出入り及びイオンの拡散を容易にする効果があるが、ポリマーどうしの接触及び終電板との接触が悪く内部抵抗を増大する問題があることがわかった。これに対し、本発明者らはキャスト成形した電極を更にプレス成形する方法を考えだした。これにより、導電性ポリマーどうし及び導電性ポリマーと集電板との接触がよくなり、電極自身の内部抵抗を低減させて、高いエネルギー密度の電極となるという効果を得ることができる。プレス成形する圧力としては、30～100kgf/cm<sup>2</sup>が好ましい。30kgf/cm<sup>2</sup>未満の圧力では、集電板と導電性ポリマーとの接触および導電性高分子どうしの接触が弱く、十分に圧着ができないために、内部抵抗が増大する傾向にある。また、プレス成形圧力が100kgf/cm<sup>2</sup>を越えると、形成させた電極内部の数十nm以下の多孔質微細構造が潰れてしまい、緻密で均一な電極内分構造になってしまう恐れがある。これはイオンの拡散には不利な構造であり、接触抵抗は少ないが、電気容量が取り出せなくなる可能性がある。

【0011】以上、本発明の製造法をポリアニリン/アルキルスルホン酸複合体を例に説明したが、本発明の方法はこれに限定されるものではなく、ポリマーとして例

5

えばポリピロール、ポリチオフェン、ポリフラン等が挙げられる。また、アルキルモノ又はジスルホン酸のアルキルとしては、例えばメタン、エタン、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン等が挙げられる。したがって、これらの導電性ポリマーの1種ないし全種とアルキルモノ又はジスルホン酸の1種又は全種との複合体の製法として適用できる。

【0012】また、本発明においてドーパントとするアルキルスルホン酸のうち、1分子中に一個のスルホン酸基を有する化合物としては以下のものが挙げられる。

・メタンスルホン酸： $\text{CH}_3-\text{SO}_3\text{H}$ （市販品あり）  
・エタンスルホン酸： $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{H}$ （市販品あり）

・プロパンスルホン酸： $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_2-\text{SO}_3\text{H}$ （Na塩として市販）

・ブタンスルホン酸： $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3-\text{SO}_3\text{H}$ （Na塩として市販）

・ペンタンスルホン酸： $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_4-\text{SO}_3\text{H}$ （Na塩として市販）

・ヘキサンスルホン酸： $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_5-\text{SO}_3\text{H}$ （Na塩として市販）

・ヘプタンスルホン酸： $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_6-\text{SO}_3\text{H}$ （Na塩として市販）

・オクタンスルホン酸： $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7-\text{SO}_3\text{H}$ （Na塩として市販）

・ノナンスルホン酸： $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_8-\text{SO}_3\text{H}$ （Na塩として市販）

・デカンスルホン酸： $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_9-\text{SO}_3\text{H}$ （Na塩として市販）

【0013】また本発明においてドーパントとするアルキルスルホン酸のうち、1分子中にスルホン酸基を2個有する化合物としては以下のものが挙げられる。

・エタンジスルホン酸： $\text{HO}_3\text{S}-(\text{CH}_2)_2-\text{SO}_3\text{H}$ （Na塩として市販）

・プロパンジスルホン酸： $\text{HO}_3\text{S}-(\text{CH}_2)_3-\text{SO}_3\text{H}$ （市販されていないが、市販のプロパンジチオールを酸化することにより容易に得られる）

・ブタンジスルホン酸： $\text{HO}_3\text{S}-(\text{CH}_2)_4-\text{SO}_3\text{H}$ （市販されていないが、市販の同類のアルキルジチオールを酸化することにより容易に得られる、以下のジスルホン酸も同じ）

・ヘキサンジスルホン酸： $\text{HO}_3\text{S}-(\text{CH}_2)_6-\text{SO}_3\text{H}$

・ノナンジスルホン酸： $\text{HO}_3\text{S}-(\text{CH}_2)_9-\text{SO}_3\text{H}$

・デカンジスルホン酸： $\text{HO}_3\text{S}-(\text{CH}_2)_{10}-\text{SO}_3\text{H}$

【0014】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明

(4)

特開平7-263378

6

するが、本発明はここに限定されるものではない。

〔例1〕ポリアニリンの原料モノマーであるアニリン 5.59g (60mmol) と、市販のエタンジスルホン酸ナトリウムをイオン交換樹脂でイオン交換した濃度 32.14重量%のエタンジスルホン酸水溶液 53.26g (90.0mmol) をイオン交換水 250mlに加え、0℃に冷却しながら窒素置換し、次に酸化剤として 1.6mol/リットルの過硫酸アンモニウム水溶液 64.00g を約1時間で滴下した後、5時間攪拌混合し複合体を合成した。得られたポリアニリン/エタンジスルホン酸複合体の組成比はポリアニリン（アニリン分子）/エタンジスルホン酸=4/0.86であった。合成した複合体 2.0g を約 500mlのアンモニア水/アセトン混合溶液（アンモニア濃度0.5重量%）中で約2時間混合攪拌した後、グラスフィルターで吸引ろ過し、約1,000mlのアセトンで洗浄した。以上のように可溶化処理した複合体の組成比はポリアニリン（アニリン分子）/エタンジスルホン酸=4/0.85であった。この可溶化処理ではアルキルスルホン酸の溶出が殆どないことがわかる。

20 【0015】〔例2〕例1と同様の方法でポリアニリン/エタンジスルホン酸複合体を合成し、その複合体の組成比はポリアニリン（アニリン分子）/エタンジスルホン酸=4/0.86であった。合成した複合体 2.0g を約 500mlのアンモニア水/アセトン混合溶液（アンモニア濃度2.0重量%）中で約2時間混合攪拌した後、グラスフィルターで吸引ろ過し、約 1,000mlのアセトンで洗浄した。以上のように可溶化処理した複合体の組成比はポリアニリン（アニリン分子）/エタンジスルホン酸=4/0.82であった。この可溶化処理ではアルキルスルホン酸の溶出が殆どないことがわかる。

30 【0016】〔例3〕例1と同様の方法でポリアニリン/エタンジスルホン酸複合体を合成し、その複合体の組成比はポリアニリン（アニリン分子）/エタンジスルホン酸=4/0.86であった。合成した複合体 2.0g を約 500mlのアンモニア水/アセトン混合溶液（アンモニア濃度5.0重量%）中で約2時間混合攪拌した後、グラスフィルターで吸引ろ過し、約 1,000mlのアセトンで洗浄した。以上のように可溶化処理した複合体の組成比はポリアニリン（アニリン分子）/エタンジスルホン酸=4/0.78であった。この可溶化処理の混合溶媒濃度では例1、例2の場合よりエタンジスルホン酸の溶出量がやや多い。

40 【0017】〔例4〕例2で可溶化処理したポリアニリン/エタンジスルホン酸複合体を極性有機溶媒であるN-メチルピロリドン（NMP）に溶解させ、14重量% NMP溶液としてからキャスト成形し、80℃で2時間乾燥後アセトンに浸漬してゲル化させた。このキャスト成形した電極をプロピレンカーボネートで溶媒置換後、約 50fk $\text{g}/\text{cm}^2$  の圧力でプレス成形した。プレス成形した電極を正極とし、Li金属板を負極、電解液として過

7

塩素酸リチウム濃度 1.0 mmol / リットルのプロピレンカーボネート溶液を用いたバッテリーを構成し、電流密度  $0.2\text{mA}/\text{cm}^2$  での充放電試験から正極のエネルギー密度 (Whr/kg) を求めた。その結果、導電性ポリアニリン / アキルスルホン酸複合体電極のエネルギー密度は約 20 Whr/kg であった。

【0018】〔比較例1〕例1と同じ方法でポリアニリン / エタンジスルホン酸複合体を合成した。得られた複合体の組成比はポリアニリン (アニリン分子) / エタンジスルホン酸 = 4 / 0.89 であった。合成した複合体 2.0g を約 500ml のアンモニア (2.0重量%) 水溶液中で約 2 時間混合攪拌した後、グラスフィルターで吸引ろ過し、約 1,000ml のアセトンで洗浄した。以上のように可溶化処理した複合体の組成比はポリアニリン (アニリン分子) / エタンジスルホン酸 = 4 / 0.32 と本発明による例1～例3に比べ、エタンジスルホン酸の溶出が非常に多かった。

【0019】〔比較例2〕例2で可溶化処理したポリアニリン / エタンジスルホン酸複合体を極性有機溶媒である N-メチルピロリドン (NMP) に溶解させ、14重量% NMP 溶液としてからキャスト成形し、80℃で2時間乾燥後アセトンに浸漬してゲル化させた。このキャスト成形した電極をプロピレンカーボネートで溶媒置換した。以上で得られた電極を正極とし、Li 金属板を負極、電解液として過塩素酸リチウム濃度 1.0 mmol / リットルのプロピレンカーボネート溶液を用いたバッテリーを構成し、電流密度  $0.2\text{mA}/\text{cm}^2$  での充放電試験から正極のエネルギー密度 (Whr/kg) を求めた。その結果、導電性ポリアニリン / エタンジスルホン酸複合体電極のエネルギー密度は約 170 Whr/kg であった。この値は本発明による場合より大幅に低いものである。

【0020】〔比較例3〕例1と同じ方法でポリアニリン / エタンジスルホン酸複合体を合成した。得られた複合体の組成比はポリアニリン (アニリン分子) / エタンジスルホン酸 = 4 / 0.89 であった。合成した複合体 2.0g を約 500ml のアンモニア水 / アセトン混合溶液 (アンモニア濃度 10.0 重量%) 中で約 2 時間混合攪拌した後、グラスフィルターで吸引ろ過し、約 1,000ml のアセトンで洗浄した。以上のように可溶化処理した複合体の組成比はポリアニリン (アニリン分子) / エタンジスルホン酸 = 4 / 0.51 であった。

【0021】〔比較例4〕例2と同様に可溶化処理したポリアニリン / エタンジスルホン酸複合体を例4と同じ方法で電極をキャスト成形し、プロピレンカーボネートで溶媒置換後、約  $10\text{fkg}/\text{cm}^2$  の圧力でプレス成形した。プレス成形した電極を正極とし、Li 金属板を負極、電解液として過塩素酸リチウム濃度 1.0 mmol / リットルのプロピレンカーボネート溶液を用いたバッテリーを構成し、電流密度  $0.2\text{mA}/\text{cm}^2$  での充放電試験から正極のエネルギー密度 (Whr/kg) を求めた。その結果、

(5)

特開平7-263378

8

導電性ポリアニリン / アキルスルホン酸複合体電極のエネルギー密度は約 180 Whr/kg であった。このことから、例4に比べてプレス圧力が弱い場合ポリマーどうしの接触及びポリマーと集電板との接触が不十分となり、エネルギー密度が低下したものと考えられる。

【0022】〔比較例5〕例4と同じ方法で電極をキャスト成形し、プロピレンカーボネートで溶媒置換後、約  $120\text{fkg}/\text{cm}^2$  の圧力でプレス成形した。プレス成形した電極を正極とし、Li 金属板を負極、電解液として過塩素酸リチウム濃度 1.0 mmol / リットルのプロピレンカーボネート溶液を用いたバッテリーを構成し、電流密度  $0.2\text{mA}/\text{cm}^2$  での充放電試験から正極のエネルギー密度 (Whr/kg) を求めた。その結果、導電性ポリアニリン / アキルスルホン酸複合体電極のエネルギー密度は約 190 Whr/kg であった。このことから、例4に比べてプレス圧力が強すぎるため電極膜内の多孔質構造がなくなり、電極膜内部のイオンの出入り及びイオンの拡散が悪くなったためにエネルギー密度が低下したものと考えられる。

【0023】〔例5〕ポリアニリンの原料モノマーであるアニリン 5.59g (60 mmol) と、市販のメタンスルホン酸 17.30g (180 mmol) をイオン交換水 50 ml に加え、0℃に冷却しながら窒素置換した。次に酸化剤として 1.6 mol / リットルの過硫酸アンモニウム水溶液 64.00g を約 1 時間で滴下した後、5 時間攪拌混合した。得られた複合物の組成比はポリアニリン (アニリン分子) / メタンスルホン酸 = 2 / 1.11 であった。合成した複合体 2.0g を約 500 ml のアンモニア水 / アセトン溶液 (アンモニア濃度 0.5 重量%) 中で約 2 時間混合攪拌した後、グラスフィルターで吸引ろ過し、約 1,000 ml のアセトンで洗浄した。以上のように可溶化処理した複合体の組成比はポリアニリン (アニリン分子) / メタンスルホン酸 = 2 / 1.06 であった。この可溶化処理でもメタンスルホン酸の溶出が殆どないことがわかる。可溶化処理したポリアニリン / メタンスルホン酸複合体を極性有機溶媒である NMP に溶解させ、14 重量% NMP 溶液としてからキャスト成形し、80℃で2時間乾燥後アセトンに浸漬してゲル化させた。このキャスト成形した電極をプロピレンカーボネートで溶媒置換後、約  $50\text{fkg}/\text{cm}^2$  の圧力でプレス成形した。プレス成形した電極を正極とし、Li 金属板を負極、電解液として過塩素酸リチウム濃度 1.0 mol / リットルのプロピレンカーボネート溶液を用いた。バッテリーを構成し、電流密度  $0.2\text{mA}/\text{cm}^2$  での充放電試験からの正極のエネルギー密度 (Whr/kg) を求めた。その結果、導電性ポリアニリン / メタンスルホン酸複合体のエネルギー密度は約 190 Whr/kg であった。

【0024】〔例6〕ポリアニリンの原料モノマーであるアニリン 5.59g (60 mmol) と、市販のエタンスルホン酸 19.824g (180 mmol) をイオン交換水 50 ml に加

9

え、0℃に冷却しながら窒素置換した。次に酸化剤として1.6 mol/リットルの過硫酸アンモニウム水溶液 64.00g を約1時間で滴下した後、5時間攪拌混合した。得られた複合物の組成比はポリアニリン(アニリン分子)/エタンスルホン酸=2/1.12であった。合成した複合体2.0gを約500 mlのアンモニア水/アセトン溶液(アンモニア濃度 0.5 重量%)中で約2時間混合攪拌した後、ガラスフィルターで吸引ろ過し、約1,000 mlのアセトンで洗浄した。以上のように可溶化処理した複合体の組成比はポリアニリン(アニリン分子)/メタンスルホン酸=2/1.07であった。この可溶化処理でもエタンスルホン酸の溶出が殆どないことがわかる。可溶化処理したポリアニリン/エタンスルホン酸複合体を極性有機溶媒であるNMPに溶解させ、14重量% NMP溶液としてからキャスト成形し、80℃で2時間乾燥後アセトンに浸漬してゲル化させた。このキャスト成形した電極をプロピレンカーボネートで溶媒置換後、約50fkg/cm<sup>2</sup>の圧力でプレス成形した。プレス成形した電極を正極とし、Li金属板を負極、電解液として過塩素酸リチウム濃度 1.0 mol/リットルのプロピレンカーボネート溶液を用いたバッテリーを構成し、電流密度 0.2mA/cm<sup>2</sup>での充放電試験からの正極のエネルギー密度(Whr/kg)を求めた。その結果、導電性ポリアニリン/エタンスルホン酸複合体のエネルギー密度は約200 Whr/kgであった。

【0025】〔例7〕ポリアニリンの原料モノマーであるアニリン 5.59g (60 mmol)と、市販のブタンジスルホン酸二ナトリウムをイオン交換樹脂でイオン交換して得られた濃度31.09重量%のブタンジスルホン酸水溶液 63.20g (90.0 mmol)をイオン交換水 80 mlに加え、0℃に冷却しながら窒素置換した。次に酸化剤として1.6 mol/リットルの過硫酸アンモニウム水溶液 64.00g を約1時間で滴下した後、5時間攪拌混合した。得られた複合物の組成比はポリアニリン(アニリン分子)/ブタンジスルホン酸=4/1.05であった。合成した\*

(6)

特開平7-263378

10

\* 複合体 2.0gを約500 mlのアンモニア水/アセトン溶液(アンモニア濃度 0.5 重量%)中で約2時間混合攪拌した後、ガラスフィルターで吸引ろ過し、約1,000 mlのアセトンで洗浄した。以上のように可溶化処理した複合体の組成比はポリアニリン(アニリン分子)/ブタンジスルホン酸=4/1.02であった。この可溶化処理でもエタンスルホン酸の溶出が殆どないことがわかる。可溶化処理したポリアニリン/ブタンジスルホン酸複合体を極性有機溶媒であるNMPに溶解させ、14重量% NMP溶液としてからキャスト成形し、80℃で2時間乾燥後アセトンに浸漬してゲル化させた。このキャスト成形した電極をプロピレンカーボネートで溶媒置換後、約50fkg/cm<sup>2</sup>の圧力でプレス成形した。プレス成形した電極を正極とし、Li金属板を負極、電解液として過塩素酸リチウム濃度 1.0 mol/リットルのプロピレンカーボネート溶液を用いたバッテリーを構成し、電流密度 0.2mA/cm<sup>2</sup>での充放電試験からの正極のエネルギー密度(Whr/kg)を求めた。その結果、導電性ポリアニリン/エタンスルホン酸複合体のエネルギー密度は約210 Whr/kgであった。

【0026】

【発明の効果】本発明は、導電性ポリマー中にスルホン酸基を1個有するアルキルスルホン酸もしくはスルホン酸基を2個有するアルキルジスルホン酸を含有する導電性高分子/アルキルスルホン酸複合体電極の製造方法を提供するものであり、本発明の導電性ポリマー/アルキルスルホン酸複合体電極をポリマーバッテリー用の正極として使用することにより、エネルギー密度向上という効果が得られ、ポリマーバッテリーの性能改善が実現できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】は本発明によるポリアニリン/メタンスルホン酸複合体電極において、可溶化処理時のアンモニア濃度(重量%)と該電極のエネルギー密度(Whr/kg)の関係を示すグラフ図である。

【図1】

